

# MANUFACTURING METHOD OF OXIDE SUPERCONDUCTIVE WIRE AND OXIDE SUPERCONDUCTIVE WIRE

**Publication number:** JP2004227917 (A)

**Publication date:** 2004-08-12

**Inventor(s):** FUJIGAMI JUN

**Applicant(s):** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES

**Classification:**

- international: H01B12/10; H01B13/00; H01B12/10; H01B13/00; (IPC1-7): H01B12/10; H01B13/00

- European:

**Application number:** JP20030014303 20030123

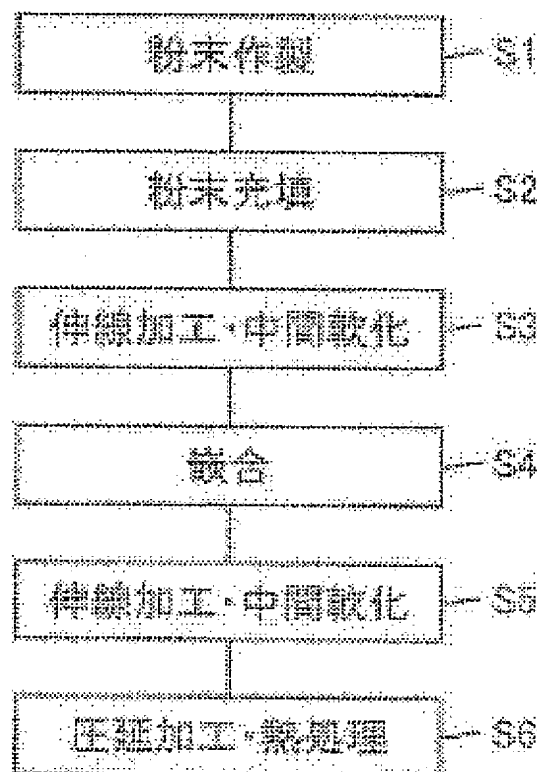
**Priority number(s):** JP20030014303 20030123

## Abstract of JP 2004227917 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of an oxide superconductive wire having high mechanical strength, and to provide the oxide superconductive wire. ;

**SOLUTION:** The manufacturing method of an oxide superconductive wire wherein a metal for covering the raw material powder of the oxide superconductor contains silver, and a silver ratio is 2 or lower, comprises a step of manufacturing a multicore wire of the oxide superconductor raw material powder covered by the metal, a step of drawing the multicore wire, and a step of rolling the multicore wire. Before the step of rolling the multicore wire, surface roughness Ra is set 0.5 [ $\mu$ m] or lower in a range of a measuring length of 1 mm. ;

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO&NCIP



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-227917

(P2004-227917A)

(43) 公開日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H01B 12/10

H01B 13/00

F I

H01B 12/10

H01B 13/00 565D

テーマコード (参考)

5G321

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-14303 (P2003-14303)  
 (22) 出願日 平成15年1月23日(2003.1.23)

(71) 出願人 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (74) 代理人 100064746  
 弁理士 深見 久郎  
 (74) 代理人 100085132  
 弁理士 森田 俊雄  
 (74) 代理人 100083703  
 弁理士 仲村 義平  
 (74) 代理人 100096781  
 弁理士 堀井 豊  
 (74) 代理人 100098316  
 弁理士 野田 久登  
 (74) 代理人 100109162  
 弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

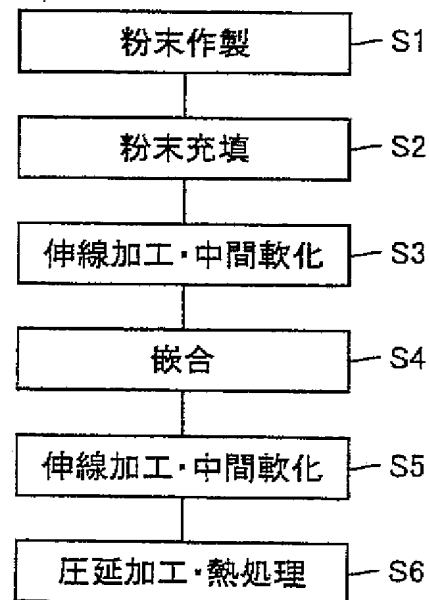
(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線材の製造方法および酸化物超電導線材

## (57) 【要約】

【課題】 機械的強度の高い酸化物超電導線材の製造方法および酸化物超電導線材を提供する。

【解決手段】 本発明の酸化物超電導線材の製造方法は、酸化物超電導体の原材料粉末を被覆する金属が銀を含み、かつ銀比が2以下である酸化物超電導線材の製造方法であって、酸化物超電導体の原材料粉末を金属で被覆した多芯線を作製する工程と、多芯線を伸線加工する工程と、多芯線を圧延する工程とを備えている。多芯線を圧延する工程前において、多芯線の表面粗さ $R_a$ は測定長1mmの範囲で $0.5\mu\text{m}$ 以下となるようにされる。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸化物超電導体の原材料粉末を被覆する金属が銀を含み、かつ銀比が 2 以下である酸化物超電導線材の製造方法であって、  
前記酸化物超電導体の前記原材料粉末を金属で被覆した多芯線を作製する工程と、  
前記多芯線を伸線加工する工程と、  
前記多芯線を圧延する工程とを備え、  
前記多芯線を圧延する工程前において、前記多芯線の表面粗さ  $R_a$  が測定長 1 mm の範囲で  $0.5 \mu\text{m}$  以下となるようにされることを特徴とする、酸化物超電導線材の製造方法。

## 【請求項 2】

前記多芯線を伸線加工する前記工程は、前記多芯線を中間軟化する処理を含み、前記多芯線を伸線加工する前記工程に用いられる潤滑油の動粘度は  $20 \text{ mm}^2/\text{s}$  以上  $100 \text{ mm}^2/\text{s}$  以下であり、かつ前記多芯線を中間軟化する前記処理における温度は  $500^\circ\text{C}$  以下である、請求項 1 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 の製造方法により作製された酸化物超電導線材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化物超電導線材の製造方法に関し、特に、原材料粉末を被覆する前記金属が銀を含み、かつ酸化物超電導線材の銀比は 2 以下である酸化物超電導線材の製造方法および酸化物超電導線材に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

酸化物超電導体を金属被覆した多芯線からなる酸化物超電導線材は、従来、以下に示すような製造方法によって製造されていた。

## 【0003】

まず、原料粉末が混合され、熱処理されることにより反応が起こり、最終目的の超電導体に変化する中間状態の前駆体粉末が作製される。次に、この前駆体粉末が金属パイプに充填され、伸線加工と中間軟化とが繰り返されることにより、前駆体を芯材として金属で被覆されたクラッド線とされる。複数のクラッド線が束ねられて再び金属パイプに嵌合される。次に伸線加工と中間軟化とが繰り返されることにより、前駆体フィラメントが銀に埋め込まれた所定の直径の多芯線とされる。その後、この多芯線に対して圧延加工および熱処理が繰り返されることによりテープ状の線材となり、フィラメントは結晶の向きが揃った超電導体となる。

## 【0004】

上記の酸化物超電導線材は、特にマグネットやケーブルなどとして用いられている。マグネットの場合には、酸化物超電導線材はパンケーキ状に巻かれ、これにより形成されたコイルを積み重ねることでマグネットが形成されている。このマグネットにおいて、超伝導線材に電流を流して中心部に発生する磁場が利用される。ケーブルの場合には、酸化物超電導線材は円筒形状の管の外側に沿って巻きつけられることでケーブルが形成されている。

## 【0005】

## 【非特許文献 1】

綾井他 6 名著、「シリコン単結晶引上炉マグネット用高温超電導線材の開発」、SEI テクニカルレビュー、2001 年 9 月、第 159 号、P 123～128

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

酸化物超電導線材がたとえばマグネットやケーブルなどとして用いられる場合には、マグネットやケーブルを形成する際の巻線加工やコイルの通電時に発生する大きな電磁力など

10

20

30

40

50

の影響により、酸化物超電導線材にクラックが発生し、臨界電流密度が低下するおそれがある。これを防止するために、酸化物超電導線材には機械的強度が求められている。しかしながら、従来の酸化物超電導線材は、機械的強度が十分ではなかった。このため、たとえばマグネットやケーブルを形成する際の巻線加工やコイルの通電時に発生する大きな電磁力による外力などの影響により、クラックが発生し、臨界電流密度が低下するという問題があった。

#### 【0007】

そこで、本発明の目的は、機械的強度の高い酸化物超電導線材の製造方法および酸化物超電導線材を提供することである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の酸化物超電導線材の製造方法は、酸化物超電導体の原材料粉末を被覆する金属が銀を含み、かつ銀比が2以下である酸化物超電導線材の製造方法であって、酸化物超電導体の前記原材料粉末を金属で被覆した多芯線を作製する工程と、多芯線を伸線加工する工程と、多芯線を圧延する工程とを備えている。多芯線を圧延する工程前において、多芯線の表面粗さ $R_a$ は測定長1mmの範囲で $0.5\mu\text{m}$ 以下となるようにされる。

#### 【0009】

本発明の酸化物超電導線材の製造方法によれば、多芯線を圧延する工程前において、多芯線の表面粗さ $R_a$ が小さくなるようにされるので、多芯線を圧延する工程の際に多芯線が不均一に変形することが抑止される。ここで、圧延の際の不均一な変形により金属の厚みが極端に薄くなった部分に、ピンホールおよび割れは生成しやすいので、圧延時にピンホールおよび割れが多芯線に生成することが抑止される。したがって、ピンホールおよび割れへの応力集中がなくなり、機械的強度の高い酸化物超電導線材が得られる。

#### 【0010】

なお、本明細書中において銀比とは、作製された酸化物超電導線材の横断面における酸化物超電導体部分の面積に対する金属部分の面積の割合を意味する。また、表面粗さ $R_a$ とは、JIS (Japanese Industrial Standards) に規定された算術平均粗さ $R_a$ のことを意味する。

#### 【0011】

本発明の製造方法において好ましくは、多芯線を伸線加工する工程は、多芯線を中間軟化する処理を含み、多芯線を伸線加工する工程に用いられる潤滑油の動粘度は $20\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $100\text{mm}^2/\text{s}$ 以下であり、かつ多芯線を中間軟化する処理における温度は $50^\circ\text{C}$ 以下である。

#### 【0012】

これにより、多芯線を圧延する工程後の多芯線の表面粗さ $R_a$ が測定長1mmの範囲で $0.5\mu\text{m}$ 以下となる。この結果、酸化物超電導線材の機械的強度が向上する。なお、本明細書中における動粘度の値は、 $20^\circ\text{C}$ の温度での値を示している。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図を用いて説明する。

#### 【0014】

図1は、酸化物超電導線材の構成を概念的に示す部分断面斜視図である。図1を参照して、酸化物超電導線材1は、複数本の酸化物超電導体フィラメント2と、それらを被覆するシース部3とを有している。酸化物超電導体フィラメント2の材質は、たとえばBi (ビスマス) - Pb (鉛) - Sr (ストロンチウム) - Ca (カルシウム) - Cu (銅) - O (酸素) 系の組成からなっている。シース部3の材質は、たとえば銀や銀合金などからなっている。

#### 【0015】

次に、上記の酸化物超電導線材の製造方法について説明する。

図2は、本発明の一実施の形態における酸化物超電導線材の製造方法を示す図である。

## 【0016】

図2を参照して、まず、原料粉末が混合され、熱処理されることが繰り返される。これにより反応が起こり、最終目的の超電導体に変化する中間状態の前駆体粉末が作製される（ステップS1）。原料粉末としては、たとえばBiとPbとSrとCaとCuとを含み、その原子比として（BiとPb）：Sr：Ca：Cuが2：2：2：3と近似して表されるBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系の酸化物超電導相（以下Bi<sub>2</sub>223相）と非超電導相とから構成される混合粉末が用意される。熱処理はたとえば700℃～800℃の温度で行なわれる。次に、この前駆体粉末が金属パイプに充填される（ステップS2）。金属パイプの材質としては、銀または銀合金のものが用いられる。次に、前駆体粉末が金属パイプに充填されたものに対して伸線加工が行なわれる（ステップS3）。この際には伸線加工と中間軟化処理とが繰り返され、前駆体フィラメントを芯材として金属で被覆されたクラッド線となる。次に、複数のクラッド線が束ねられて再び金属パイプに嵌合される（ステップS4）。これにより、たとえば61芯を有する多芯線が作製される。次に多芯線に対して伸線加工される（ステップS5）。この際には伸線加工と中間軟化処理とが繰り返される。中間軟化処理は、一定時間一定温度あるいは一定の温度範囲に多芯線を保持する処理であって、この処理により伸線の際に多芯線に生じた内部応力が除去され、酸化物超電導線材の耐脆性が向上する。伸線加工により、前駆体フィラメントが銀に埋め込まれた所定の直径の多芯線となる。その後、この多芯線に対して圧延加工と熱処理とが繰り返される（ステップS6）。熱処理はたとえば大気中で800℃以上の温度で行なわれる。これにより、フィラメントは結晶の向きが揃った超電導結晶となり、銀比が2以下のテープ状の酸化物超電導線材が作製される。

## 【0017】

本実施の形態においては、伸線加工（ステップS5）が以下の2つの条件で行われることにより、芯線を圧延する工程前多芯線の表面の表面粗さRaが測定長1mmの範囲で0.5μm以下となる。

## 【0018】

1つ目の条件は、多芯線を伸線加工の際に用いられる潤滑油の動粘度が $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下とされる。以下、伸線加工の方法について説明する。

## 【0019】

図3は多芯線の伸線加工の方法を示す概略断面図である。

図3を参照して、多芯線の伸線加工は引抜き加工により行なわれる。ダイス6を通して、酸化物超電導線材1を引張ることにより、ダイス穴形状と同一断面の酸化物超電導線材1が得られる。この際、潤滑油（図示なし）は酸化物超電導線材1とダイス6との接触面に塗布される。本願発明者らは鋭意検討した結果、伸線加工する工程における潤滑油の動粘度が $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であれば、酸化物超電導線材1の表面に潤滑油が付着しやすくなり、かつ伸線加工中に発生する金属粉がダイスの外部へ排出されやすくなることで、伸線加工におけるダイス6と酸化物超電導線材1との間の摩擦力が低下することにより、圧延する工程前において多芯線の表面粗さを低くすることができることを見出した。

## 【0020】

2つ目の条件は、伸線加工と交互に行なわれる中間軟化処理において、温度が500℃以下とされる。中間軟化処理は、伸線の際に酸化物超電導線材中に生じた内部応力を焼き鈍し効果によって除去するために行なわれる。本願発明者らは鋭意検討した結果、以下のことを見出した。すなわち、中間軟化の温度が500℃より大きい場合には、焼き鈍し効果のほかに、超電導結晶の再結晶化が進んでしまう。超電導結晶の再結晶化が進むと、結晶粒が粗大化し、圧延後に表面粗さが大きくなる要因となる。したがって、中間軟化の温度は500℃以下に保たれることにより、焼き鈍し効果のみを得ることができ、その結果圧延する工程前において多芯線の表面粗さRaを低くすることができる。なお、母材の酸化を防止するために、中間軟化は不活性ガス雰囲気中に行なうか、または真空中で行なうことが好ましい。真空中で行なう場合には、圧力が500Pa以下であることが好ましい。

## 【0021】

以上2つの条件で伸線加工する工程が行われることにより、圧延と熱処理とが繰り返される工程（ステップS6）前において、多芯線の表面の表面粗さ $R_a$ が測定長1ミリメートルの範囲で0.5マイクロメートル以下となるようにすることができる。

## 【0022】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

## 【0023】

## （実施例1）

図2を用いて説明した方法における伸線加工・中間軟化（ステップS5）までの工程を行うことにより、61芯を持つ多芯構造で、銀比が1.5である多芯線を作製した。

## 【0024】

本実施例においては、図2の伸線加工・中間軟化（ステップS5）において、中間軟化処理の温度をすべて500℃とし、20℃における動粘度がそれぞれ1000 $\text{mm}^2/\text{s}$ 、500 $\text{mm}^2/\text{s}$ 、100 $\text{mm}^2/\text{s}$ 、50 $\text{mm}^2/\text{s}$ 、20 $\text{mm}^2/\text{s}$ 、10 $\text{mm}^2/\text{s}$ である潤滑剤を用いて多芯線の伸線を行った。このようにして作製された多芯線について測定長1mmで表面粗さ $R_a$ の測定を行った。表1にそれぞれの多芯線の表面粗さ $R_a$ の測定結果を示す。

## 【0025】

## 【表1】

潤滑剤	粘度 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	伸線後表面粗さ ( $\mu\text{m}$ )
A	1000	1.5
B	500	1
C	100	0.5
D	50	0.3
E	20	0.5
F	10	1

## 【0026】

表1の結果より、潤滑剤の動粘度が20 $\text{mm}^2/\text{s}$ 以上100 $\text{mm}^2/\text{s}$ 以下である潤滑剤C、D、Eを用いて伸線した場合は、いずれの場合も表面粗さ $R_a$ が0.5 $\mu\text{m}$ 以下となることがわかる。

## 【0027】

## （実施例2）

本実施例においては、図2の伸線加工・中間軟化（ステップS5）において、中間軟化処理の温度をそれぞれ600℃、500℃、300℃、100℃とした。また、すべて100 $\text{mm}^2/\text{s}$ の動粘度である潤滑剤Cを用いて伸線加工を行った。このようにして作製された多芯線について測定長1mmで表面粗さ $R_a$ の測定を行った。表2にそれぞれの多芯線の表面粗さ $R_a$ の測定結果を示す。

## 【0028】

## 【表2】

中間軟化温度 (°C)	伸線後表面粗さ ( $\mu\text{m}$ )
600	1.5
500	0.5
300	0.3
100	0.2

## 【0029】

表2の結果より、中間軟化処理の温度が500°C以下である場合には、表面粗さRaが0.5  $\mu\text{m}$ 以下となることがわかる。

## 【0030】

## (実施例3)

本実施例においては、図2の伸線加工・中間軟化(ステップS5)において、中間軟化処理の温度をすべて400°Cとし、20°Cにおける動粘度がそれぞれ1000  $\text{mm}^2/\text{s}$ 、50  $\text{mm}^2/\text{s}$ である潤滑剤を用いて多芯線の伸線加工を行った。そして、この多芯線に対して圧延加工と熱処理とが行なわれた(ステップS6)。熱処理は840°Cで行なわれた。このようにして作製された酸化物超電導線材について引張り試験を行った。表3にその測定結果を示す。

## 【0031】

## 【表3】

潤滑剤の粘度 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	機械的強度 (MPa)
1000	50
50	80

## 【0032】

表3の結果より、中間軟化処理の温度が400°Cであり、伸線加工の際用いられる潤滑剤の動粘度が50  $\text{mm}^2/\text{s}$ である場合には、ピンホールが少なくなり、機械的強度が向上していることがわかる。

## 【0033】

なお、本実施の形態においては、伸線加工(ステップS5)において動粘度が20  $\text{mm}^2/\text{s}$ 以上100  $\text{mm}^2/\text{s}$ 以下の潤滑油が用いられ、かつ中間軟化処理の温度を500°C以下にすることにより、多芯線の表面粗さRaが測定長1mmの範囲で0.5  $\mu\text{m}$ 以下となるようにされる場合について示したが、本発明はこのような場合に限られず、多芯線を圧延する工程前において、多芯線の表面粗さRaが測定長1mmの範囲で0.5  $\mu\text{m}$ 以下となるようにされればよい。

## 【0034】

また、本実施の形態においては、Bi2223相と非超電導相とから構成される混合粉末が用いられる場合について示したが、本発明はこのような場合に限られず、酸化物超電導線材の原材料粉末であればよい。

## 【0035】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

## 【0036】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明の酸化物超電導線材の製造方法によれば、多芯線を圧延する工程前において、多芯線の表面粗さRaが小さくなるようにされるので、多芯線を圧延する工程

10

20

30

40

50

の際に多芯線が不均一に変形することが抑止される。ここで、圧延の際の不均一な変形により金属の厚みが極端に薄くなった部分に、ピンホールおよび割れは生成しやすいので、圧延時にピンホールおよび割れが多芯線に生成することが抑止される。したがって、ピンホールおよび割れへの応力集中がなくなり、機械的強度の高い酸化物超電導線材が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 酸化物超電導線材の構成を概念的に示す部分断面斜視図である。

【図 2】 本発明の一実施の形態における酸化物超電導線材の製造方法を示す図である。

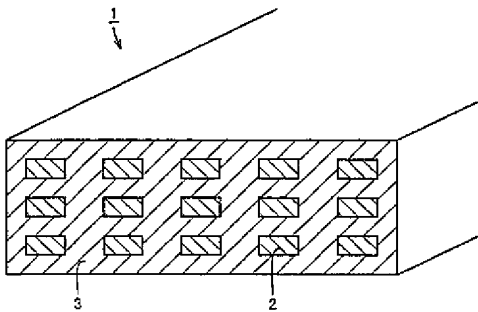
【図 3】 多芯線を伸線加工する方法を示す概略断面図である。

【符号の説明】

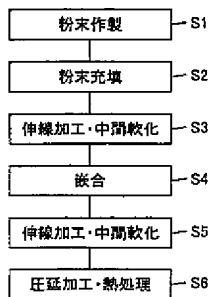
1 酸化物超電導線材、2 フィラメント、3 シース部、6 ダイス。

10

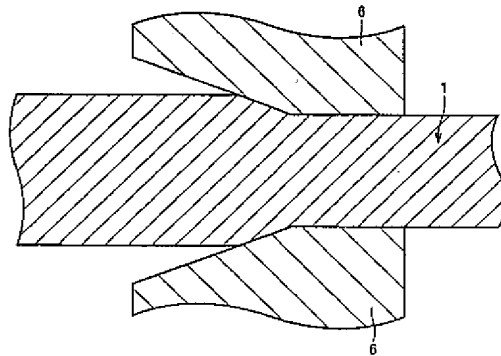
【図 1】



【図 2】



【図 3】





---

フロントページの続き

(72)発明者 藤上 純

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

Fターム(参考) 5G321 AA06 BA01 BA03 CA09 DA03 DB18